Zur Kenntnis der Lichtabsorption von Porphinfarbstoffen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Friedrich Auerbacher
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A.G.
1936

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546701_0048

Zur Kenntnis der Lichtabsorption von Porphinfarbstoffen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Friedrich Auerbacher
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A.G.
1936

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. A. Hagenbach und Dr. M. Wehrli.

Basel, den 8. Juni 1936.

Prof. Dr. A. L. Bernoulli.
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

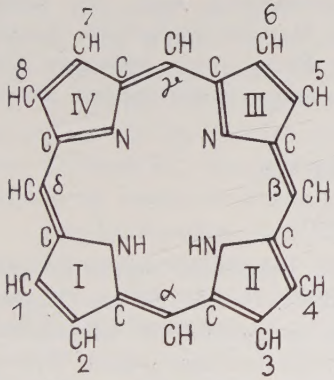
Zur Kenntnis der Lichtabsorption von Porphin-Farbstoffen

von

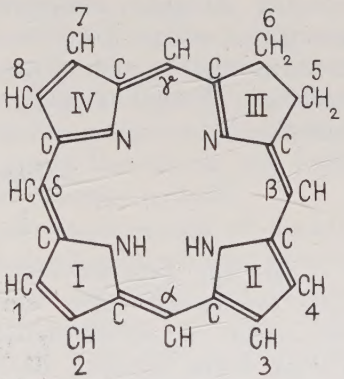
Friederich Auerbacher.

1. Einleitung.

Unter Porphin-Farbstoffen versteht der Chemiker eine Körperklasse, die durch ein Schema, wie in Formelbild 1 dargestellt, ausgedrückt werden kann. Vier Pyrrolkerne (I, II, III, IV) sind durch ihre den Stickstoffatomen benachbarten Kohlenstoffatome mit vier weiteren Kohlenstoffatomen zu einer neuen heterozyklischen Verbindung zusammengeschlossen.



Formelbild 1.



Formelbild 2.

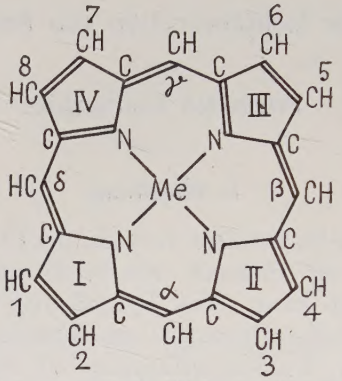
Konstitutionsformeln des Porphins und des Dihydroporphins.

Substanzen dieser Art bilden im allgemeinen rhomboedrische tiefgefärbte Kristalle, die nach ihrer Farbe in Lösung in zwei Gruppen unterschieden werden können

1. den Porphyrinen (Formelbild 1): Diese sind in Lösung rot.
2. den Dihydro-Porphyrinen (Formelbild 2): Diese sind in Lösung grün.

Sowohl die Porphyrine als auch die Dihydro-Porphyrine können ein Metallatom als Zentralatom in komplexer Bindung aufnehmen (Formelbild 3), wobei die Lösungsfarbe der Ausgangssubstanz keine wesentliche Änderung erfährt.

Beispiele für Porphin-Metallkomplexsalze sind Chlorophyll a und b; sie enthalten als Zentralatom Magnesium (vgl. Formelbild 8 und 9, S. 24).



Formelbild 3.

Die Aufgabe vorliegender Untersuchung war, die Lichtabsorption einiger Porphine und ihrer Metallkomplexsalze quantitativ zu messen und einige mögliche Beziehungen zwischen dem optischen Verhalten und der chemischen Konstitution aufzufinden.

2. Experimenteller Teil.

1. Substanzen.

Die zur Untersuchung gelangten Präparate verdanken wir dem Entgegenkommen von Herrn Prof. Dr. A. Stoll, Basel[1]). Sie waren im wissenschaftlichen Laboratorium der Chemischen Fabrik vorm. Sandoz, Basel, hergestellt und für unsere Zwecke noch einer besonderen Reinigung unterworfen worden; mit den analysenreinen Stammpräparaten wurde im einzelnen verfahren, wie folgt:

Die Chlorophylle a und b wurden von den letzten Spuren Begleitsubstanzen durch mehrfache Chromatographierung befreit; die Präparate wurden erst verwendet, als in zwei aufeinanderfolgenden Chromatographierungen keine Spuren fremder Zonen mehr erkennbar waren. Die Phorbid-[2]) und Porphyrinpräparate wurden mehrfacher Umfraktionierung mit Äther und Salzsäure und anschliessender wiederholter Kristallisation aus Äther oder

[1]) Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. A. Stoll bestens für die Überlassung der wertvollen Präparate.

[2]) In der Chemie gebräuchliche Ausdrucksweise für „Dihydro-Porphyrine".

aus Methylalkohol, eventuell unter Zusatz anderer Lösungsmittel, unterworfen. Die in diesen Kristallisationen benötigten Lösungsmittel waren speziell gereinigt worden.

Das zu den Messungen verwendete Hämin war ein Reinpräparat analytischen Ursprungs (aus Rinderblut) und ist für die Verwendung zu den Absorptionsmessungen weitere viermal umkristallisiert worden.

Das Hämochromogen wurde aus der Lösung des Hämins in Pyridin vor jeder Messreihe im Absorptionsgefäss selbst durch Hinzufügen einer Spur Hydrazinhydrat dargestellt. Es wurde dabei darauf geachtet, dass die ganz gefüllte Küvette sofort luftdicht verschlossen wurde, um Oxydationen durch Luftsauerstoff zu vermeiden.

2. *Lösungsmittel.*

Soweit möglich, wurde Äthyläther verwendet, mit Rücksicht darauf, dass der weitaus überwiegende Teil der in der chemischen Literatur publizierten Absorptionsmessungen an Porphin-Farbstoffen unter Verwendung dieses Lösungsmittels erfolgt ist. Das Dipolmoment von Äther ist klein genug, um Messungen für die Porphinfarbstoffe in diesem Lösungsmittel zulässig erscheinen zu lassen. Dioxan[1]) wäre unter Umständen geeigneter, doch haben wir beobachtet, dass Hämin damit unter Zerstörung des Farbstoffes zu reagieren vermag, was zur Vorsicht mahnte.

Die Verwendung von Äther erfordert andererseits oft Zusätze von Lösungsvermittlern. Pyridin hat sich hierbei als zweckmässig erwiesen. Mit einer einzigen Ausnahme (im Falle des Hämins und Hämochromogens) musste aber in unseren Versuchen nicht soviel davon zugesetzt werden[2]), dass dadurch eine nachweisbare Veränderung des Absorptionsspektrums aufgetreten wäre. Somit dürfte in unseren Versuchen eine nennenswerte Beeinflussung der Werte durch das Dipolmoment des Lösungsvermittlers (Pyridin) ausgeschlossen worden sein.

Der Äthyläther wurde im Dunkeln über Natrium aufbewahrt und kurz vor Gebrauch über Natrium destilliert; das Pyridin (Kahlbaum reinst) mittels Bariumoxyd getrocknet und über diesem bis zur Verwendung im Dunkeln aufbewahrt.

---

[1]) Das Dipolmoment von Diaxan ist praktisch Null. A. Stern und H. Wenderlein haben deshalb dieses Lösungsmittel vorgezogen (vgl. Z. phys. Chem. A, **170**, 337, 1934).

[2]) Genaue Angaben über die Zusätze an Pyridin, die zur Lösung der Substanzen nötig waren, finden sich in der Tabelle 1 (Substanzen).

3. *Apparate.*

Für die Messungen im Wellenlängebereich von 700—435 mμ diente ein König-Martens Spektralphotometer[1]) üblicher Bauart in Verbindung mit einer Osram-Punktlichtlampe in Parabolfassung der Firma Henry Sutter (Basel). Im Wellenlängenbereich von 500—435 mμ wurde rotes Streulicht durch ein Blaufilter beseitigt. Die Breite des Eintritt- und Okularspaltes betrug 0,1 mm (mit Zeiss-Testplatte ausgemessen), was folgendem Spektralausschnitt entspricht:

Wellenlängengebiet . .	640	580	520	460 mμ
Ausschnitt	3,1	2,6	2,0	0,7 mμ

In dem Bereiche 500—435 mμ musste die Breite des Eintrittsspaltes verdoppelt werden. Im Wellenlängenbereich 450 bis 240 mμ wurde ein Hilger'sches Sektoren-Spektralphotometer[2]) verwendet mit einem Molybdän-Funken als Lichtquelle.

4. *Methodik.*

Für jede Messreihe wurden die Substanzproben nach der Abwägung auf der Mikrowage (mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,1 %) bei gedämpftem Licht auf möglichst schonende Weise gelöst. Die Lösungen wurden nur einen Bruchteil der Zeit zur Messung verwendet, die ihre normale Haltbarkeit betrug. Es gelangten zwecks Ausschluss von Luftsauerstoff während der Messungen im sichtbaren Bereich verschlossene Doppelküvetten der Firma Leybold in Köln zur Verwendung, für die Messungen im Ultraviolett entsprechende Quarzküvetten der Glasbläserei Silectra in Uster (Schweiz). Der optisch wirksame Weg betrug in beiden Fällen 4 cm. Bei dieser Schichtdicke erwies sich für die Messungen am König-Martens-Spektralphotometer eine Konzentration der Lösungen von $c = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$-molar als günstig. Die Konzentration der Phorbidlösungen musste allerdings infolge ihrer starken Rotabsorption für Messungen in diesem Spektralgebiet auf $c = 5 \cdot 10^{-6}$-molar verringert werden. Jeder im maximalen Abstand von 5 zu 5 mμ gewonnene Messpunkt (vgl. Fig. 1) stellt einen Durchschnittswert aus einer Messreihe von 10 Messungen dar. Hieraus errechnet sich der mittlere Fehler des Mittelwertes des gemessenen Extinktionskoeffizienten zum Beispiel wie folgt:

---

[1]) F. F. Martens und F. Grünbaum, Anm. d. Phys. **12**, 984, 1903.

[2]) Vgl. z. B. V. Hardung, Helv. Phys. Acta **1**, 474, 1928.

Wellenlängengebiet . .	640 mμ	580 mμ
log ε mol	3,7625 ± 0,0004	3,6413 ± 0,0004
Fehler in %	± 0,01	± 0,01
Wellenlängengebiet . .	520 mμ	460 mμ
log ε mol	3,4713 ± 0,0006	3,317 ± 0,003
Fehler in %	± 0,02	± 0,1

Bei unabhängiger Wiederholung nach Herstellung einer frischen Lösung lag die erhaltene Abweichung im allgemeinen

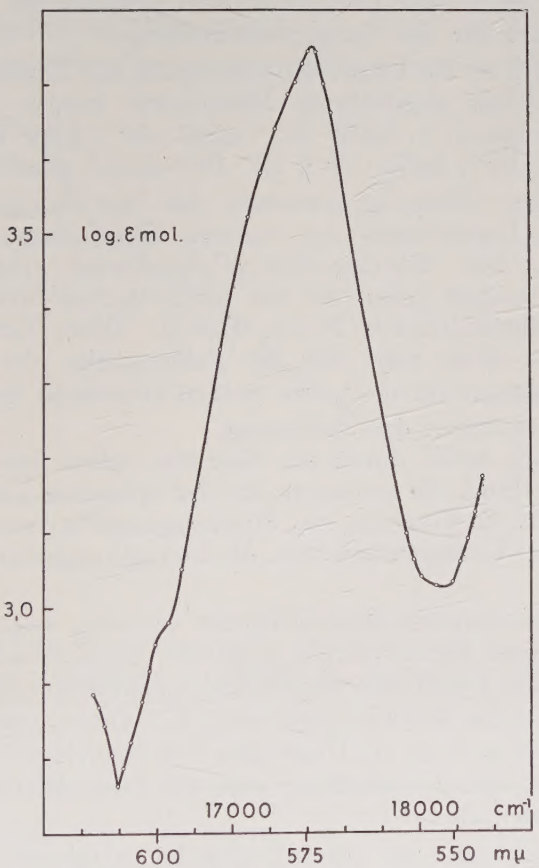


Fig. 1.
Bande II des Phylloporphyrins.

innerhalb der Messgenauigkeit des Instrumentes. Die Reproduzierbarkeit der Messwerte kann daher der mit der Herstellung der

Lösungen erreichbaren Genauigkeit von $\pm 0{,}1\%$ gleichgesetzt werden.

Die Ausmessung der Ultraviolettabsorption erforderte aus methodischen Gründen durchschnittlich 4 Konzentrationen im Bereiche von $c = 1 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-6}$-molar. Die jeweilige Umrechnung des für die betreffende Konzentration bei einer bestimmten Wellenlänge erhaltenen Absorptionswertes auf den molaren Extinktionskoeffizienten ergab eine innerhalb des Messfehlers liegende Abweichung für den aus zwei verschiedenen Konzentrationen erhaltenen Wert des Extinktionskoeffizienten; damit wurde die bereits im Sichtbaren nachgewiesene Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes auch für das Ultraviolett bestätigt.

In Fig. 2 ist die Ultraviolettabsorption des Phylloporphyrins dargestellt. Die abgebildeten Messpunkte wurden aus sieben Konzentrationen ($c = 2{,}273 \cdot 10^{-6}$, $2{,}841 \cdot 10^{-6}$, $6{,}26 \cdot 10^{-6}$, $8{,}929 \cdot 10^{-6}$, $1{,}186 \cdot 10^{-5}$, $1{,}875 \cdot 10^{-5}$, $2{,}5 \cdot 10^{-5}$-molar) erhalten.

Aus ihrer Streuung errechnet sich der durchschnittliche Fehler des Logarithmus des molaren Extinktionskoeffizienten zu $\pm 1\%$. Das Sektoren-Spektralphotometer arbeitet somit bedeutend weniger genau als das König-Martens-Spektralphotometer (durchschnittlicher Fehler 0,04%). Diese Tatsache wird verständlich, wenn man sich die Fehlerquellen der Sektoren-Methode vergegenwärtigt[1]). Sie werden verursacht durch:

1. Die Schwierigkeit der Justierung.
   Diese wird nicht durch die Sektoren selber hervorgerufen, vielmehr durch die besondere Art der optischen Konstruktion, wie sie für die Trennung des Strahlenganges in zwei Lichtwege (durch das Lösungsmittel bzw. die Lösung) angewendet werden muss.
2. Die vorzunehmende Einstellung des variablen Sektors auf die logarithmisch geeichte Skala, wobei der durch diese Einstellung entstehende Fehler mit abnehmender Sektoröffnung zunimmt.
3. Bei den kleinen Belichtungszeiten (grosser Öffnung des variabeln Sektors) kann leicht ein Über- oder Unterschreiten der richtigen Belichtungsdauer eintreten, weil hier der Mittelungsfaktor noch relativ klein ist.
4. Die Belichtung des photographischen Materials geschieht intermittierend. Die Materialkonstante p im Schwarzschild'schen Schwärzungsgesetz $S = f\ (J\, t^p)$ [J Lichtintensität,

[1]) Vgl. auch F. Twyman und G. B. Allsopp in the Practice of Absorption-Spectrophotometry with Hilger Instruments, London, 1934 S. 69 bzw. 71.

t Belichtungszeit] ist aber nach H. M. KELLNER[1]) selbst wieder eine Funktion von $(J\,t)$; mit anderen Worten, bei gleicher Gesamtbelichtungszeit ist die Schwärzung für kontinuierliche und intermittierende Belichtungsart verschieden.

5. Es besteht die Möglichkeit, dass der als Lichtquelle dienende Molybdänfunken mit den rotierenden Sektoren zeitweise konphas ist.
6. Die Bestimmung der Orte gleicher Schwärzung; diese sind umso weniger ausgeprägt, je flacher der Absorptionsverlauf ist. Die Genauigkeit ihrer Ablesung hängt ferner noch vom Spektralgebiet ab (Dispersion!).

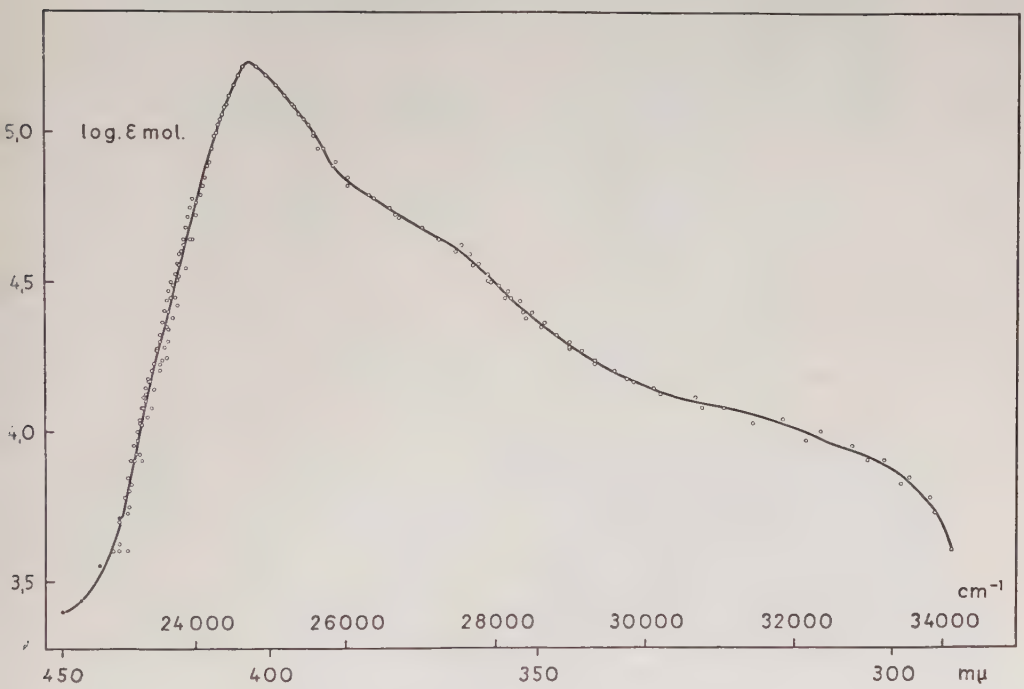


Fig. 2.
Ultraviolett-Absorption des Phylloporphyrins.

Zur graphischen Darstellung unserer Resultate haben wir einheitliche Masstäbe gewählt; hierbei sind auf der Ordinate der Logarithmus des molekularen Extinktionskoeffizienten und auf der Abszisse die Wellenlängen in mμ und die Frequenzen in cm^{-1} angegeben.

[1]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **24**, 79, 1926.

An Hand der vorausgegangenen theoretischen Betrachtungen sind die von uns erhaltenen Absorptionskurven der Substanzen im theoretischen Teil zur Abbildung gebracht worden.

Die nachfolgenden Tabellen 2 und 3 enthalten die numerischen Werte der Maxima und Minima der in Tabelle 1 angeführten Substanzen, Tabelle 4 und 5 bis 11 die sämtlichen Einzelmesswerte, aus denen der Absorptionsverlauf des sichtbaren bzw. ultravioletten Spektralbereiches des Phyllopòrphyrin erhalten wurde.

Tabelle 1.

Substanzen	Pyridin-Gehalt der ätherischen Lösung in %
1. Phylloporphyrin	1
2. Rhodoporphyrin	32
3. Phäoporphyrin a_5 . . .	32
4. Dihydro-Phäophorbid a .	5
5. Phäophorbid a	1
6. Phäophorbid b	5
7. Chlorophyll a	0
8. Chlorophyll b	0
9. Hämochromogen	100
10. Hämin	100

3. Theoretischer Teil.

A. Stern und H. Wenderlein[1]) haben als erste systematisch eine grössere Zahl von Porphinfarbstoffen der Hämin- und Chlorophyllreihe einer quantitativen Absorptionsmessung im sichtbaren Teil des Spektrums unterzogen, nachdem vereinzelte Ausmessungen solcher Verbindungen schon früher von J. B. Conant[2]), A. Treibs[3]), R. Kuhn[4]), F. Haurowitz[5]) und anderen, zum Teil auch über grössere Spektralbereiche, vorgenommen worden waren.

Die Messungen von A. Stern und H. Wenderlein beschränken sich bisher auf die Verfolgung des Absorptionsverlaufs im sichtbaren Teil des Spektrums. Ihre Diskussion erstreckt sich in erster Linie auf jene spektralen Veränderungen, die, ausgehend

[1]) Z. phys. Ch. A, **170**, 337, 1934; ebenda A, **174**, 81, 321, 1935.

[2]) J. B. Conant und Kamerling, Journ. Am. Chem. Soc. **53**, 3522, 1931.

[3]) H. **212**, 33, 1932; H. **217**, 38, 1933.

[4]) R. Kuhn und Winterstein, in Handb. der Pflanzenanalyse von G. Klein, Wien 1933, Bd. 4, II, S. 1403 bzw. 1426.

[5]) F. Haurowitz, Eigenschaften der Porphyrin-Metallkomplexe etc. B. **68**, 1795, 1935.

Tabelle 2. *Molare Extinktionskoeffizienten und Lage der Maxima.*

Substanz	λ[1])	γ[2])	log ε	λ	γ	log ε	λ	γ	log ε
Phylloporphyrin				624,8	16000	3,201	573,2	17440	3,750
Rhodoporphyrin				626,4	15960	3,407	571,3	17500	3,848
Phäoporphyrin a_5				632,7	15800	3,230	582,6	17160	4,094
Dihydro-Phäophorbid a	653,8	15290	4,631	600,1	16660	3,863	551,4	18130	3,462
Hämochromogen				598,6	16700	3,650	555,4	18000	3,900
Hämin							553,6	18060	4,400
Phäophorbid a	662,5	15090	4,689	606,3	16490	3,879	555,7	17990	3,456
Phäophorbid b	650,9	15360	4,503	597,6	16730	3,879	552,9	18080	3,842
Chlorophyll a	655,6	15250	4,859	608,5	16430	4,132	574,6	17400	3,832
Chlorophyll b	637,6	15680	4,857	589,1	16970	4,175	566,7	17640	3,975

Substanz	λ	γ	log ε	λ	γ	log ε	λ	γ	log ε	λ	γ	log ε
Phylloporphyrin	530,1	18860	3,713	499,9	20010	4,169				404,7	24700	5,236
Rhodoporphyrin	540,4	18510	4,101	502,6	19890	4,091				402,8	24820	5,193
Phäoporphyrin a_5	560,4	17840	4,170	520,1	19200	3,950	485,0	20610	3,387	419,5	23830	5,320
Dihydro-Phäophorbid a	528,4	18920	3,930	498,4	20060	4,038	465,9	21460	3,570	405,3	24640	5,160
Hämochromogen	520,1	19200	3,905	470,0	21270	4,144						
Hämin	522,6	19130	4,140				485,0	20610	3,870	420,1	23800	5,000
Phäophorbid a	531,2	18820	3,991	502,7	19870	4,465	467,6	21380	3,615	412,1	24260	5,082
Phäophorbid b	529,5	18880	4,043	522,6	19130	4,063	485,0	20610	3,678	434,3	23020	5,245
Chlorophyll a	531,8	18800	3,785	510,8	19570	3,720	494,2	20230	3,755	430,7	23210	5,155
							464,1	21540	3,705			
Chlorophyll b	559,4	17870	3,970	552,6	18090	3,949	540,4	18500	3,975	449,9	22220	5,321
							499,9	20000	3,606			

[1]) λ in mμ. [2]) γ in cm^{-1}.

Tabelle 3. *Molare Extinktionskoeffizienten und Lage der Minima.*

Substanz	λ[1])	γ[2])	log ε	λ	γ	log ε	λ	γ	log ε
Phylloporphyrin				611,9	16390	2,763	553,3	18070	3,025
Rhodoporphyrin				608,8	16420	2,836	557,6	17930	3,402
Phäoporphyrin a_5				620,2	16120	2,972	571,3	17500	3,955
Dihydro-Phäophorbid a	621,3	16090	3,586	573,2	17440	3,252	542,1	18440	3,416
Hämochromogen							542,4	18430	3,815
Hämin							535,8	18660	3,835
Phäophorbid a	624,8	16000	3,603	579,2	17260	3,220	545,7	18320	3,320
Phäophorbid b	622,5	16060	3,451	576,5	17340	3,375	546,3	18300	3,828
Chlorophyll a	629,5	15880	3,859	583,3	17140	3,755	545,1	18340	3,583
Chlorophyll b	614,8	16260	4,004	570,6	17520	3,934	561,6	17800	3,950
	603,7	16560	3,994						

Substanz	λ	γ	log ε	λ	γ	log ε	λ	γ	log ε	λ	γ	log ε
Phylloporphyrin	521,2	19180	3,459	459,4	21760	3,310						
Rhodoporphyrin	521,2	19180	3,602	456,3	21910	3,285						
Phäoporphyrin a_5	540,1	18510	3,705	472,5	21160	3,250	340,4	29970	4,510			
Dihydro-Phäophorbid a	517,2	19330	3,623	475,6	21020	3,558	451,1	22160	3,416			
Hämochromogen	510,1	19600	3,897									
Hämin	497,4	20100	3,830				371,9	26800	3,890			
Phäophorbid a	518,8	19270	3,665	479,9	20830	3,559	455,0	21970	3,473			
Phäophorbid b	527,8	18940	4,040				472,7	21150	3,625			
Chlorophyll a	518,0	19300	3,676	504,9	19800	3,651	473,6	21110	3,405	460,7	21700	3,644
Chlorophyll b	555,1	18010	3,939	510,1	19600	3,530	492,5	20300	3,539	392,0	25500	4,224

[1]) λ in mμ. [2]) γ in cm^{-1}.

Tabelle 4.

λ[1])	γ[2])	log ε mol	λ	γ	log ε mol	λ	γ	log ε mol	λ	γ	log ε mol
645,0	15500	2,152	600,0	16660	2,980	547,5	18260	3,090	503,7	19850	4,116
640,0	15620	2,425	597,5	16730	3,051	546,3	18300	3,125	502,5	19890	4,138
635,0	15740	2,751	595,0	16800	3,144	545,7	18320	3,149	501,3	19940	4,134
632,5	15810	2,892	590,0	16940	3,345	545,0	18340	3,173	500,0	19990	4,179
630,0	15870	3,058	585,0	17090	3,522	543,8	18390	3,215	498,8	20040	4,163
627,5	15930	3,185	582,5	17160	3,581	540,0	18510	3,422	497,5	20090	4,159
626,3	15960	3,193	580,0	17240	3,641	535,0	18690	3,652	495,0	20200	4,111
625,0	16000	3,201				533,8	18730	3,670	490,0	20400	3,982
623,8	16030	3,177	577,5	17310	3,687	532,5	18770	3,686	485,0	20610	3,718
622,5	16060	3,153	576,3	17350	3,703	531,3	18820	3,696	480,0	20830	3,510
620,0	16120	3,057	575,0	17390	3,728	530,0	18860	3,713	477,5	20940	3,467
617,5	16190	2,970	573,8	17420	3,745	528,8	18910	3,672	475,0	21050	3,440
615,0	16260	2,885	572,5	17460	3,744	525,0	19040	3,554	470,0	21270	3,406
613,7	16290	2,868	571,3	17500	3,701	523,8	19090	3,504	465,0	21500	3,384
612,5	16320	2,843	570,0	17540	3,662	522,5	19130	3,474	462,5	21620	3,358
611,3	16360	2,804	565,0	17690	3,410	521,3	19180	3,459	460,0	21730	3,317
610,0	16390	2,763	560,0	17850	3,197	520,0	19230	3,470	457,5	21850	3,343
608,8	16420	2,787	557,5	17930	3,097	518,8	19270	3,490	455,0	21970	3,380
607,5	16460	2,821	556,3	17970	3,062	517,5	19320	3,517	450,0	22220	3,398
			555,0	18010	3,039	515,0	19410	3,639	445,0	22470	3,435
605,0	16520	2,875	552,5	18090	3,027	510,0	19600	3,892	440,0	22720	3,553
603,8	16560	2,916	550,0	18180	3,032	506,3	19750	4,041	435,0	22980	3,712
602,5	16590	2,951	548,8	18220	3,059	505,0	19800	4,089			

[1]) λ in mμ. [2]) γ in cm^{-1}.

Tabelle 5.

log s_0/s_1[3])	λ[1])	γ[2])	λ	γ	log ε mol
0,1					
0,2					
0,3					
0,4			436,5	22900	3,602
0,5			435,0	22980	3,699
0,6	295,5	33830	433,8	23050	3,778
0,7	298,0	33550	433,0	23090	3,845
0,8	301,0	33210	432,2	23130	3,903
0,9	305,0	32780	431,4	23170	3,954
1,0	309,0	32350	430,6	23220	4,000
1,1	314,0	31840	430,0	23250	4,041
1,2	322,0	31050	429,5	23280	4,079
1,3	326,0	30670	429,0	23300	4,114
1,4	332,0	30110	428,5	23330	4,146
1,5	336,5	29750	428,0	23360	4,176

$c = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$ molar.

Tabelle 6.

log s_0/s_1[3])	λ	γ	λ	γ	log ε mol
0,1					
0,2					
0,3	293,0	34120	435,0	22980	3,602
0,4	295,0	33890	433,0	23090	3,727
0,5	299,0	33440	432,0	23140	3,824
0,6	303,0	32990	431,3	23180	3,903
0,7	311,0	32150	430,6	23220	3,970
0,8	318,0	31440	429,9	23250	4,028
0,9	325,0	30760	429,2	23290	4,079
1,0	331,0	30200	428,5	23330	4,125
1,1	335,0	29840	427,8	23370	4,166
1,2	338,0	29580	427,1	23410	4,204
1,3	341,0	29320	426,4	23450	4,239
1,4	343,0	29150	425,7	23480	4,271
1,5	345,0	28980	425,0	23520	4,301

c $1.875 \cdot 10^{-5}$ molar.

[1]) λ in mμ. [2]) γ in cm^{-1}.

[3]) s_0/s_1 Öffnungsverhältnis konstanter Sektor: variabler Sektor.

Tabelle 7.

$\log s_0/s_1$	λ	γ	λ	γ	$\log \varepsilon$ mol
0,1					
0,2			435,0	22980	3,625
0,3			432,5	23110	3,801
0,4			431,0	23200	3,926
0,5			429,5	23280	4,023
0,6			428,5	23330	4,102
0,7			427,5	23390	4,169
0,8	341,0	29320	426,5	23440	4,227
0,9	345,0	28980	425,7	23480	4,278
1,0	347,0	28810	425,0	23520	4,324
1,1	349,0	28650	424,5	23550	4,365
1,2	351,0	28480	424,0	23580	4,403
1,3	353,0	28320	423,5	23610	4,438
1,4	355,0	28160	423,0	23630	4,470
1,5	358,0	27930	422,5	23660	4,500

$c = 1{,}186 \cdot 10^{-5}$ molar.

Tabelle 8.

$\log s_0/s_1$	λ	γ	λ	γ	$\log \varepsilon$ mol
0,1					
0,2			432,5	23110	3,748
0,3			430,0	23250	3,924
0,4			428,0	23360	4,049
0,5			426,5	23440	4,141
0,6	341,0	29320	425,0	23520	4,225
0,7	345,0	28980	424,0	23580	4,282
0,8	349,5	28600	423,5	23610	4,350
0,9	352,5	28360	423,0	23630	4,401
1,0	354,5	28200	422,5	23660	4,447
1,1	356,5	28040	422,0	23690	4,489
1,2	358,5	27890	421,5	23720	4,526
1,3	360,0	27770	421,0	23750	4,561
1,4	361,5	27650	420,5	23770	4,593
1,5	363,0	27540	419,5	23830	4,623

$c = 8{,}929 \cdot 10^{-6}$ molar.

Tabelle 9.

log s_0/s_1	λ	γ	λ	γ	log ε mol
0,1			433,0	23090	3,602
0,2			429,5	23280	3,903
0,3			427,0	23410	4,079
0,4			425,0	23520	4,204
0,5			423,0	23630	4,301
0,6	352,0	28400	422,0	23690	4,380
0,7	355,5	28120	421,5	23720	4,447
0,8	358,5	27890	421,0	23750	4,505
0,9	361,0	27690	420,5	23770	4,556
1,0	364,0	27460	420,0	23800	4,602
1,1	367,0	27240	419,5	23830	4,643
1,2	370,0	27020	419,0	23860	4,681
1,3	373,0	26700	418,5	23890	4,716
1,4	376,0	26590	418,0	23920	4,748
1,5	379,0	26380	417,5	23950	4,778

$c = 6{,}26 \cdot 10^{-6}$ molar.

Tabelle 10.

log s_0/s_1	λ	γ	λ	γ	log ε mol
0,1					
0,2			423,5	23610	4,246
0,3			421,0	23750	4,422
0,4			419,0	23860	4,546
0,5			417,5	23950	4,643
0,6	375,0	26660	416,5	24000	4,723
0,7	380,0	26310	415,5	24060	4,790
0,8	384,0	26030	414,5	24120	4,848
0,9	386,5	25870	413,5	24180	4,899
1,0	390,0	25630	413,0	24210	4,944
1,1	391,0	25570	412,5	24240	4,986
1,2	392,0	25500	411,5	24290	5,024
1,3	394,0	25370	410,5	24350	5,058
1,4	395,5	25280	409,5	24410	5,091
1,5	397,0	25180	409,0	24440	5,121

$c = 2{,}841 \cdot 10^{-6}$ molar.

Tabelle 11.

log s_0/s_1	λ	γ	λ	γ	log ε mol
0,1					
0,2			423,0	23630	4,342
0,3			420,5	23770	4,519
0,4			418,0	23920	4,643
0,5			416,5	24000	4,740
0,6	384,0	26030	415,0	24090	4,820
0,7	387,0	25830	414,0	24150	4,886
0,8	389,0	25700	413,0	24210	4,944
0,9	391,0	25570	412,0	24270	4,996
1,0	393,0	25440	411,0	24320	5,041
1,1	395,0	25310	410,0	24380	5,083
1,2	397,0	25180	409,0	24440	5,121
1,3	399,0	25060	408,0	24500	5,155
1,4	401,0	24930	407,0	24560	5,188
1,5	403,0	24810	406,0	24620	5,217

$c = 2{,}273 \cdot 10^{-6}$ molar.

von der Stammsubstanz der Porphyrine, dem Porphin, durch Ersatz der Wasserstoffe an den Kohlenstoffen der Stellung 1 bis 8 und α, β, γ, δ von substituierenden Gruppen hervorgerufen werden (vgl. Formelbild 1).

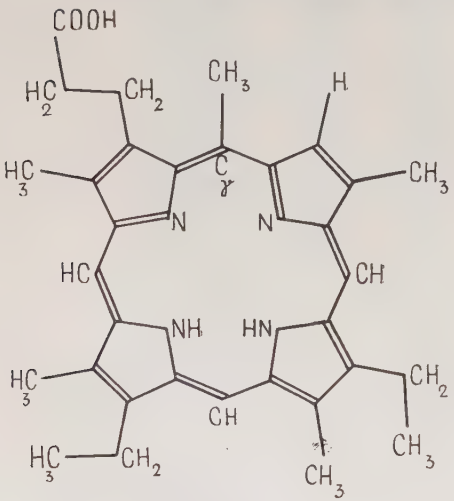
Unsere eigenen Untersuchungen, über die wir nachstehend berichten, verfolgten nicht dieses Ziel. Wir haben uns einerseits die Frage vorgelegt, welche Änderung in den Spektralerscheinungen begründet sein mag durch chemisch definierte Veränderungen der Porphin-Kernstruktur; andererseits interessierte uns, welche Deutungsmöglichkeiten aus den Spektralerscheinungen bei chemisch noch nicht genau definierten Umwandlungen am Porphinkern für die letzteren abgeleitet werden könnten.

Dies ist der Grund, weshalb wir in der Auswahl der auszumessenden Verbindungen anders als A. Stern und H. Wenderlein vorgegangen sind und im Gegensatz zu den genannten Autoren auch den Verlauf der Absorption im Ultraviolett verfolgt haben.

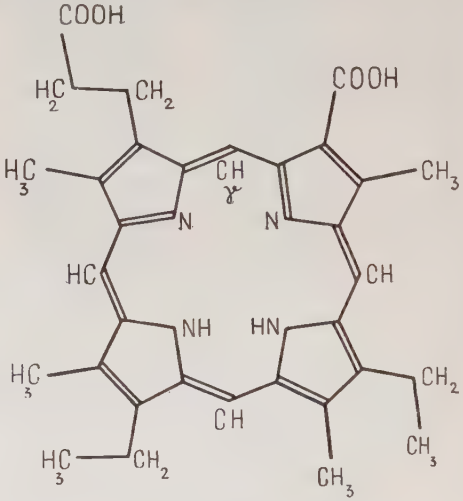
Nur zu Beginn unserer Untersuchungen haben wir in ähnlicher Weise wie die genannten Autoren einige Porphyrine, die sich durch verschiedene Substitutionen in 6- und γ-Stellung[1]) unterscheiden, ausgemessen, um das Verhältnis der hierbei auftretenden

[1]) Vgl. die Konstitutionsformeln des Porphins und Dihydroporphins.

Spektralverschiebungen zu definieren und mit den späteren Vergleichsmessungen von Verbindungen verschiedener Kernstruktur vergleichen zu können. Bezüglich der Spektralverschiebungen durch Austausch substituierender Gruppen möchten wir zunächst auf die sehr anschauliche Darstellung der genannten Autoren verweisen[1]), die ohne weiteres erkennen lässt, dass bei allen diesen Vorgängen der Spektral-Typ derselbe bleibt. Es treten nur kleine Lagen- und Intensitätsänderungen der Absorptionsbanden auf. Daran ändert auch der gleichzeitige Austausch zweier solcher Gruppen nichts, wie aus dem nachstehenden Vergleich der Spektren



Formelbild 4.



Formelbild 5.

Konstitutionsformeln des Phyllo- und Rhodoporphyrins.

und der Formeln des Phyllo- und Rhodoporphyrins (Fig. 3) ersichtlich ist.

Der Spektraltyp der Porphyrine besteht somit aus vier Absorptionsbanden im Sichtbaren (I, II, III, IV) und einer starken Absorptionsbande im Ultravioletten (V).

Die am vorstehenden Beispiel gezeigte Ähnlichkeit der Absorptionsspektren besteht nicht mehr, wenn Veränderungen an dem Grundgerüst aromatischen Charakters, dem Porphin*kern*, eintreten.

Beim Vergleich der Konstitutionsformeln der Stammsubstanz der roten Porphyrine, dem Porphin, mit der Stammsubstanz der grünen Dihydro-Porphyrine, dem Dihydro-Porphin (vgl. in

[1]) Loc. cit. 2. Abhandlung, Fig. 1 und 2.

der Einleitung Formelbilder 1 und 2), erkennt man, dass hier eine solche Veränderung vorliegt. Unter Aufhebung einer der konjugierten Doppelbindungen des Pyrrolkernes III sind zwei Wasserstoffatome an den ursprünglichen Porphyrinkern angelagert worden. A. Stoll nimmt an, dass die besagten beiden Wasserstoffatome nicht unbedingt diesen Standort haben müssen, sondern ihn unter Umständen energieausgleichend wechseln können, soweit die Möglichkeiten dazu vorhanden sind[1]).

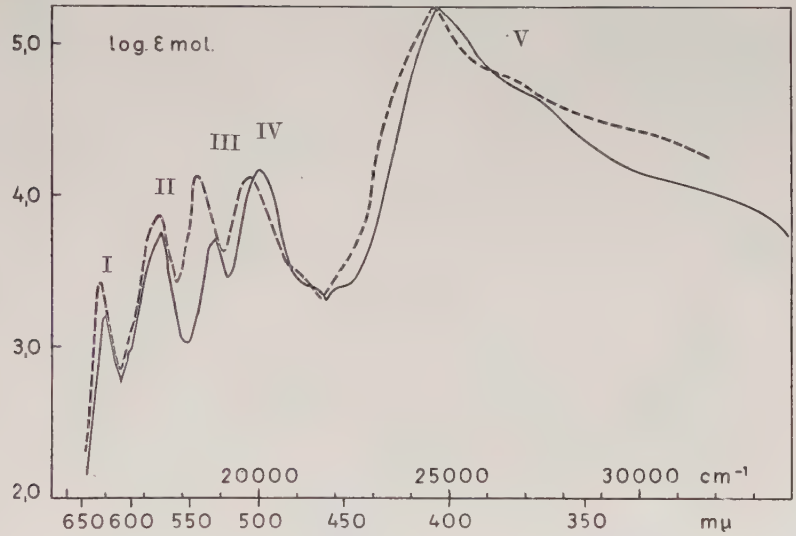


Fig. 3.
Absorptionsspektrum des Phyllo (——) und Rhodoporphyrins (....).

Die nachstehende Fig. 4 zeigt an Hand von etwas komplizierteren Derivaten, nämlich an Phäoporphyrin a_5 im Vergleich mit Dihydro-Phäophorbid a, wie sich die Verschiedenheit des Porphins von dem Dihydro-Porphin im Prinzip in den Absorptionsspektren äussert. Obige Derivate unterscheiden sich, wie man heute annimmt und wie es auch an den nachfolgenden Konstitutionsformeln (Formelbild 6 und 7) ersichtlich ist, nur durch die besprochene Variation der Kernstruktur. Der sichtbare Teil dieser Spektren ist in Fig. 5 der deutlicheren Hervorhebung ihres charakteristischen Unterschiedes wegen im numerischen Masstab nochmals zur Abbildung gebracht.

---

[1]) Internat. Botaniker-Kongress, Amsterdam, 2. 9. 1935. Im Druck erschienen: Naturwiss. **24**, 53, 1936.

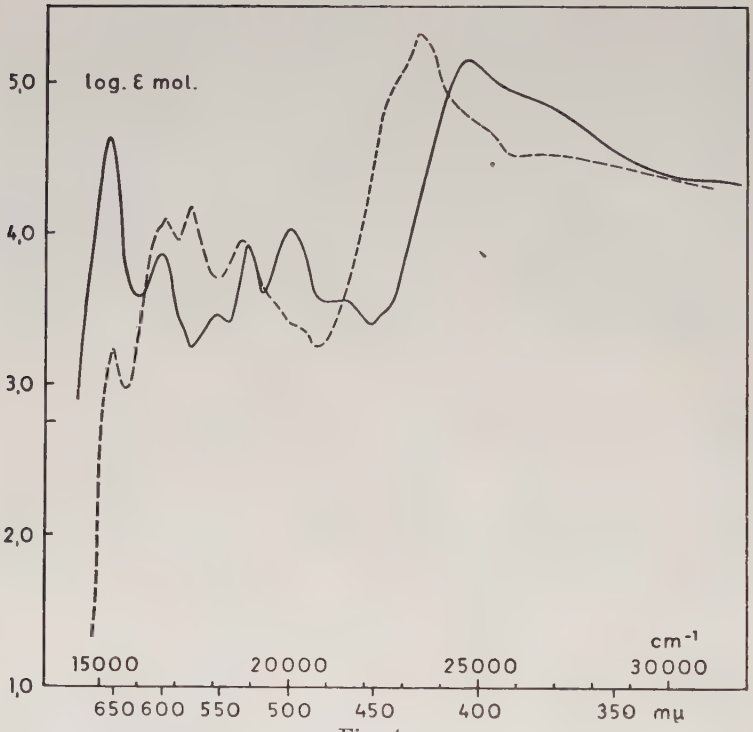
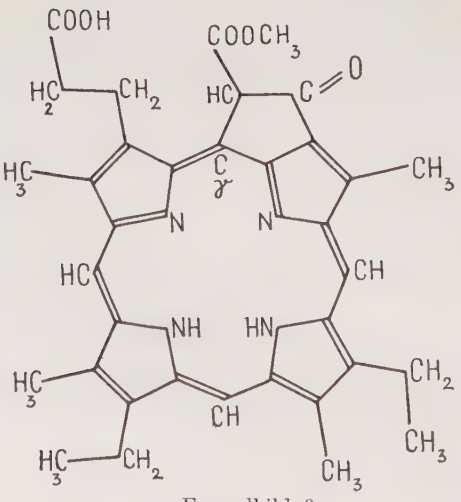
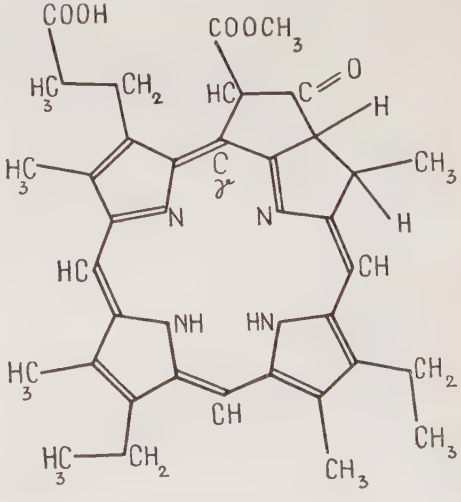


Fig. 4.
Absorptionsspektrum des Phäoporphyrins a_5 (···) und des Dihydro-Phäophorbids a (——).



Formelbild 6.



Formelbild 7.

Konstitutionsformeln des Phäoporphyrins a_5 und des Dihydro-Phäophorbids a.

An Hand des Vergleichs der Messungen stellen wir fest:

1. Das Spektrum des Dihydro-Phäophorbids a ist gegenüber dem des Phäoporphyrins a_5 durchschnittlich um 25 mμ nach kleineren Wellenlängen verschoben.
2. Besonders Bande II des Phorbids ist im Vergleich mit der entsprechenden Bande des Porphyrins bedeutend geschwächt.
3. Das Phorbid besitzt eine neu hinzukommende, intensive Bande im Rot.

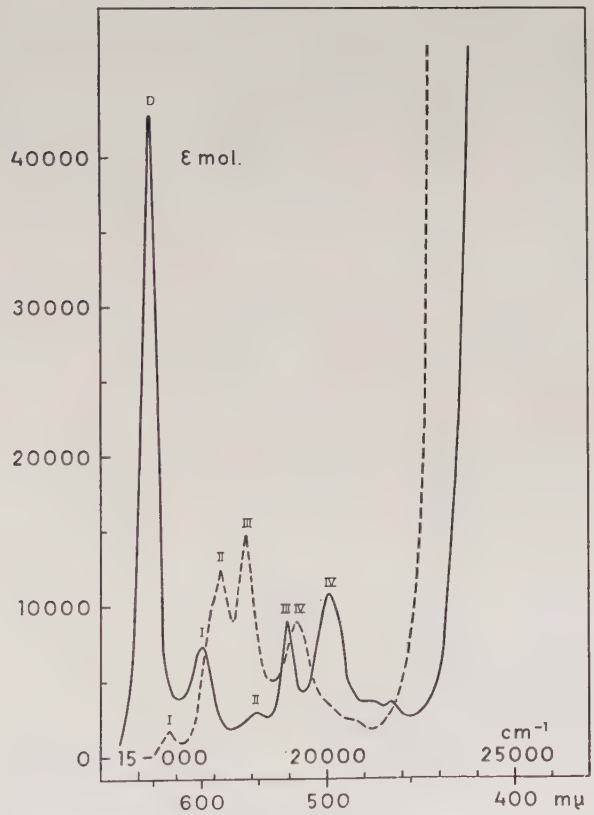


Fig. 5.
Banden I—IV Porphyrin-Banden.
Bande D, dem Dihydro-Porphyrin eigene Bande.

Macht man sich die kleine Mühe, die Formeln dieser Verbindungen mit allen zugehörigen Valenzelektronen auszuschreiben[1]) so findet man, dass nach Abzug der in Ringbindung[2]) abgesättigten

[1]) Vgl. Formelbild 14 und 15, S. 30.
[2]) Gemeint ist: Pyrrol- und Porphin-Ringbindung.

Valenzelektronen dem Porphyrinkern noch sehr wahrscheinlich 28, dem Phorbidkern 26 solcher Elektronen verbleiben. Von E. Hückel[1]) ist gezeigt und quantenmechanisch bewiesen worden, dass nach Abzug der durch Einfachbindung abgesättigten Valenzelektronen beim Benzol 6 nicht in lokalisierter Bindung festgelegte Elektronen[2]) eine abgeschlossene Elektronengruppe bilden, womit der genannte Autor die Stabilität und relative chemische Beständigkeit des Benzols erklärt. Diese Verhältnisse sind von E. Hückel auch auf das Pyrrol übertragen worden und auch hier wurde gezeigt, dass schliesslich eine Gruppe von 6 nicht lokalisierten Elektronen angenommen werden kann. Der aromatische Charakter der Porphinfarbstoffe ermöglicht nun, diese Betrachtungen nach dem Vorgang von F. Hund[3]) auf deren Ringsysteme zu übertragen, wobei wir allerdings darauf hinweisen müssen, dass auch hier die genaue Anzahl der nicht lokalisierten Elektronen ebenfalls erst durch quantenmechanische Überlegungen (wie beim Benzol etc.) nachzuweisen wäre.

Hier interessiert uns nicht so sehr die numerische Anzahl der nicht lokalisierten Valenzelektronen, sondern vielmehr die durch den Unterschied zweier H-Atome (der in der chemischen Schreibweise die Aufhebung einer aromatischen $>C=C<$-Bindung mit sich bringt) begründete Differenz von zwei nicht lokalisierten Valenzelektronen, die wir als wesentlichen Unterschied zwischen dem Porphyrin- und Phorbid-Ring anzusehen geneigt sind. Es darf angenommen werden, dass dieser Unterschied mit dem Auftreten einer weiteren starken Absorptionsbande bei den grünen Verbindungen in einem noch nicht näher bekannten Zusammenhange steht, vielleicht insofern, als der genannte optische Effekt durch eine von A. Stoll[4]) erstmalig angenommene besondere Beweglichkeit der beiden hinzukommenden Wasserstoffatome bewirkt wird, denen ein termverschiebender Einfluss zuzusprechen wäre. Diese Möglichkeit muss berücksichtigt werden. Sie ist sogar recht wahrscheinlich, wie aus der folgenden Betrachtung hervorgeht: Die Aufhebung nur einer Doppelbindung durch Hydrierung bewirkt bei einfachen aromatischen Verbindungen, wie Benzol und Naphtalin, *nicht* das Auftreten einer neuen (relativ langwelligen) Absorptionsbande, sondern im Gegenteil Banden-

[1]) Z. Phys. **70**, 204, 1931, zuletzt Journ. Phys. Serie VII, Tome VI, S. 347, 1935.

[2]) Die wir im folgenden als „nicht lokalisierte Valenzelektronen" bezeichnen.

[3]) F. Hund, Zur Frage der chemischen Bindung, II. Z. Phys. 73, 535 bzw. 574 (1932).

[4]) loc. cit.

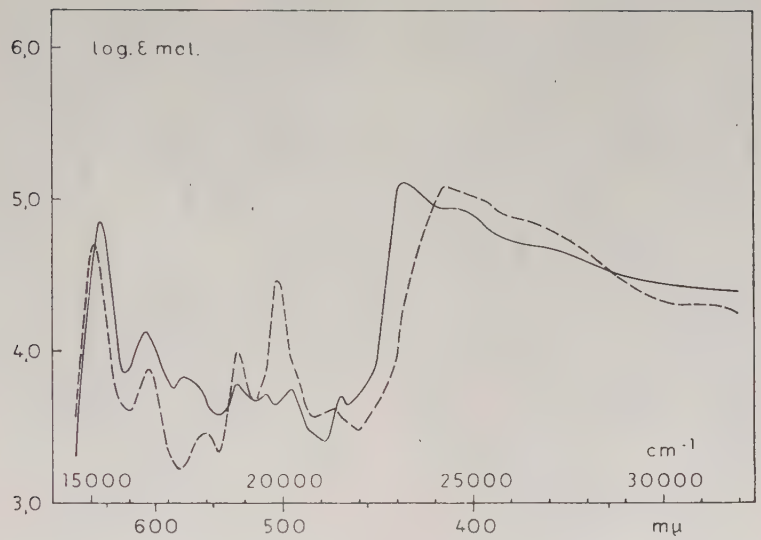


Fig. 6.

Absorptionsspektrum von Chlorophyll a (——) und Phäophorbid a (· · · ·).

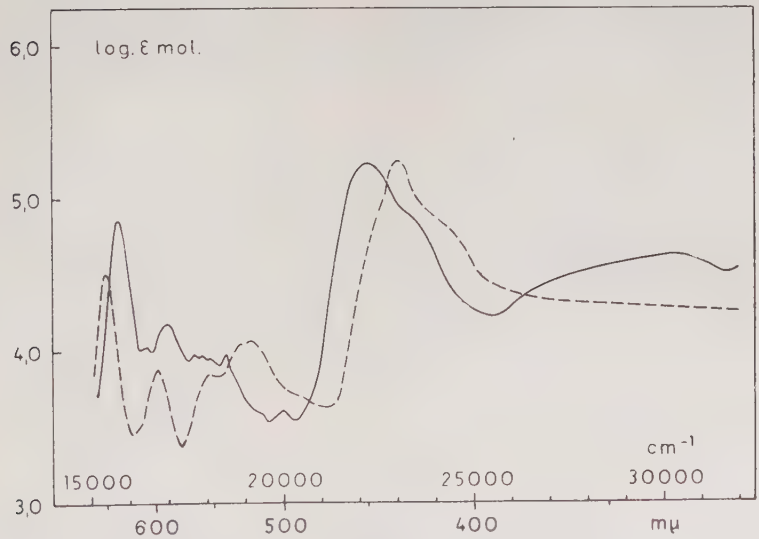
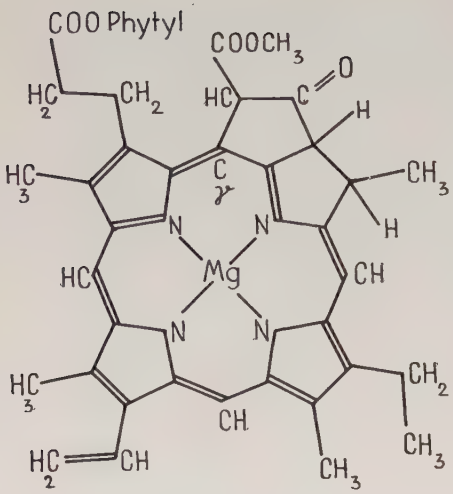
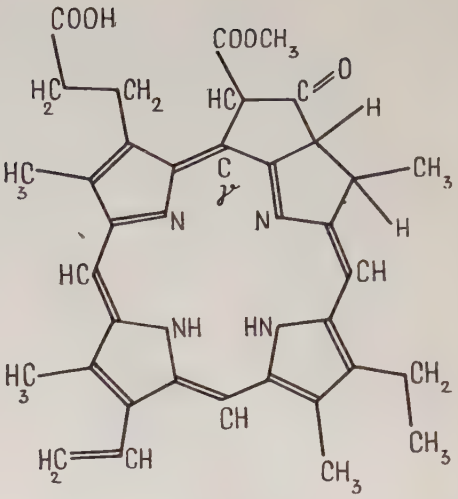


Fig. 7.

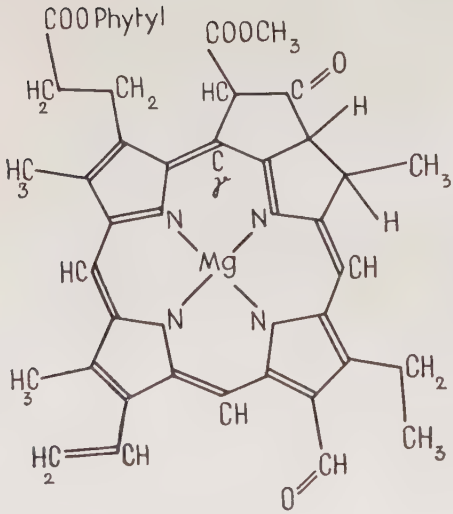
Absorptionsspektrum von Chlorophyll b (——) und Phäophorbid b (· · ·).



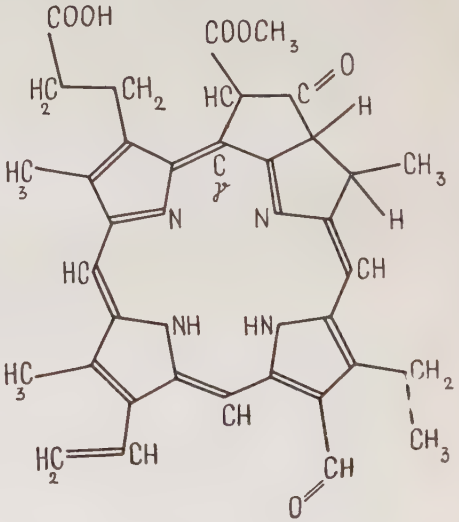
Formelbild 8.
Chlorophyll a *)



Formelbild 9.
Phäophorbid a



Formelbild 10.
Chlorophyll b *)



Formelbild 11.
Phäophorbid b

*) Zu der Schreibweise der Chlorophylle vgl. A. Hagenbach, F. Auerbacher und E. Wiedemann: Helv. Phys. Acta **9**, 18, 1936.

In dieser Arbeit sind unter Zugrundelegung der vorliegenden physikalischen Betrachtungen und auf Grund ihrer Übereinstimmung mit bekannten chemischen Experimenten die Folgerungen chemischer Natur eingehend erörtert worden.

auslöschung. Daraus folgt, dass bei dem hier diskutierten Übergang: Porphyrin + 2 H = Phorbid nicht nur eine *Ab*nahme der Zahl der nicht lokalisierten Valenzelektronen um zwei, sondern auch eine *Zu*nahme um zwei von ihnen erwartet werden kann. Diese letztere Möglichkeit entspräche gut der obigen Annahme von A. Stoll. Sie bestünde darin, dass die beiden hinzukommenden Wasserstoffatome ihre Elektronen der (schon vorhandenen) aus nicht lokalisierten Valenzelektronen gebildeten Hülle abgeben und die beiden beweglichen Protonen eine Deformation derselben und damit eine Termverschiebung im Porphin hervorrufen würden. (Es ist offen gelassen, ob es sich dabei um Elektronen- oder Schwingungsterme handelt.)

Das Auftreten von Absorptionsbanden im Rot infolge Hinzukommens auxochromer Gruppen steht hier ausser Diskussion.

Wir kommen nun zu der Beschreibung eines anderen, bekannten optischen Effektes, der sowohl in der Reihe der Porphyrine als auch der Phorbide beobachtet wird, wenn die einleitend erwähnte Aufnahme eines Metalls in das Porphin als komplex gebundenes Zentralatom erfolgt. Man hat Gründe anzunehmen, dass sich das Metall im Zentrum des Moleküls unter Austritt zweier an Stickstoffatomen stehender Wasserstoffatome an die vier Stickstoffatome anlagert[1]).

Wir haben in der Reihe der Phorbide die Spektren von Chlorophyll a (Magnesium-Komplexsalz des Phäophytins a) und Phäophorbid a, sowie von Chlorophyll b (Magnesium-Komplexsalz des Phäophytins b) und Phäophorbid b aufgenommen (Fig. 6 und 7).

Die Spektren der Chlorophylle a und b sind vor einiger Zeit von R. Kuhn und Winterstein[2]) nach der lichtelektrischen Methode aufgenommen worden; unsere Messungen, an reinsten[3]) Präparaten durchgeführt, weichen nur wenig von denjenigen der genannten Autoren ab. Die Spektren der Phäophorbide sind in ihrem sichtbaren Teil durch die Messungen von A. Stern und Wenderlein[4]) zuerst bekannt geworden. Die von uns erhaltenen Kurven stimmen, soweit vergleichbar, mit denen der genannten Autoren überein[5]).

---

[1]) Vgl. hierzu F. Haurowitz, loc. cit.

[2]) loc. cit.

[3]) Vgl. exp. Teil.

[4]) loc. cit.

[5]) Unterschiede infolge Verwendung verschiedener Lösungsmittel vgl. exp. Teil.

Wir folgern aus dem Vergleich[1]) unserer Absorptionskurven zunächst, dass

1. sozusagen jedem Absorptionsband der Chlorophylle ein solches der Phäophorbide zugeordnet werden könnte, mit anderen Worten, dass der Spektraltyp durch den Ein- oder Austritt des Magnesiums als Zentralatom in komplexer Bindung *nicht* geändert wird, und dass
2. die Chlorophylle a und b ebenso wie die Phäophorbide a und b nur Lagen- und Intensitätsverschiedenheiten der einzelnen Banden aufweisen. Während durch den Eintritt des Magnesiums als komplex gebundenes Zentralatom keine wesentliche Lagenänderung der Banden bewirkt wird, ist die Variation der Intensitäten hauptsächlich im mittleren Teil des Spektrums deutlich.

Wir heben heraus, dass die Hauptabsorptionsbande der Phorbide im Rot (bei etwa 650 mμ) durch den Eintritt des Magnesiums (ebenso wie durch den Eintritt anderer Metalle in komplexer Bindung, z. B. Kupfer, Zink, Silber usw. nach bekannten qualitativen Versuchen) *nicht* verschwindet.

Da das Hinzutreten eines komplex gebundenen Metallatoms sowohl in der Reihe der Phorbide wie auch der Porphyrine nur geringe Lagen- und mehr oder weniger deutliche Intensitätsänderungen im mittleren Teil des sichtbaren Spektrums bewirkt[2]), ist nicht wahrscheinlich, dass bei dieser Umwandlung die Anzahl der nicht lokalisierten Valenzelektronen eine Änderung erfährt. Die Metallkomplexsalze der Phorbide und Porphyrine dürften die gleiche Zahl der nicht lokalisierten Valenzelektronen wie diese selbst besitzen.

Damit gewinnt aber unsere Vermutung, dass die beiden nach A. Stoll[3]) beweglich gedachten Wasserstoffatome der Phorbide und ihrer Metallkomplexsalze mit der starken Absorptionsbande dieser Stoffe bei etwa 650 mμ in einer besonderen Beziehung stehen, an Wahrscheinlichkeit.

Weiter oben haben wir an Hand zweier Beispiele, die sich beliebig vermehren liessen, gezeigt, dass die Zahl der Absorptionsbanden bei Phorbiden, und wie wir gleich sehen werden, auch bei Porphyrinen durch den Eintritt eines zentralen Metallatoms in kom-

[1]) Der Vergleich der gewählten Verbindungen ist zulässig, da ihre Verschiedenheit bezüglich der An- bzw. Abwesenheit des Phytolrestes optisch bedeutungslos ist.

[2]) Diese Unterschiede sind in der Porphyrinreihe grösser als in der Reihe der Phorbide; ihre spezielle Ausdeutung steht hier nicht zur Diskussion (vgl. F. Haurowitz, loc. cit.)

[3]) loc. cit.

plexer Bindung im Prinzip nicht geändert wird. Wir haben dabei bisher nur koordinativ vierwertige Metalle in den Kreis unserer Betrachtungen einbezogen und wollen nun sehen, wie weit dies auch für das koordinativ zumeist sechswertige Eisenatom gilt, das in der Chemie des Blutfarbstoffes und der eisenhaltigen Atmungsfermente eine grosse Rolle spielt.

Wir vergleichen hierzu die Absorptionsspektren von Protoporphyrin, Hämochromogen (Pyridin-Hämochromogen des natürlichen Hämins) und Hämin (Fe-Cl-Komplexsalz des Protoporphyrins).

Das Absorptionsspektrum des Protoporphyrins, dessen Verlauf im sichtbaren Teil des Spektrums von A. Stern und Wenderlein[1]) bereits mitgeteilt wurde, bietet seiner Art nach im Vergleich mit den eingangs gegebenen Spektren von Phyllo- bzw. Rhodoporphyrin nichts Neues. Führt man in Protoporphyrin nach einer der üblichen Methoden in Gegenwart von Cl-Ionen Eisen ein, so erhält man natürliches Hämin[2]). Reduziert man auf bekannte Weise eine Lösung von Hämin in Pyridin mit Hydrazinhydrat, so erhält man eine Lösung des Pyridin-Hämochromogens von Hämin[3]).

Die Absorptionsspektren dieser beiden letztgenannten Verbindungen sind in Fig. 8 wiedergegeben.

Vergleicht man den Typ des Porphyrinspektrums (Fig. 1) mit dem Spektrum des Hämochromogens, so findet man, dass das letztere Spektrum wesentlich an Ausprägung verloren hat. Mit einiger Sorgfalt gelingt es aber dennoch, alle Porphyrinbanden wiederzufinden und sie zu koordinieren, was uns zu der Aussage berechtigt, dass auch bei dieser Umwandlung die Zahl der Banden erhalten bleibt. Dasselbe gilt nach den Beobachtungen der Mitarbeiter von F. Haurowitz[4]) auch für die Einführung koordinativ vierwertiger Metalle in Porphyrine.

Wie aus dem optischen Befund zu schliessen ist, wird in den Komplexsalzen der Phorbide mit koordinativ vierwertigem Metall, also beispielsweise in Chlorophyll a und b, die gleiche Anzahl nicht lokalisierter Valenzelektronen wie in den Phorbiden selbst anzunehmen sein. Dasselbe gilt für die Einführung koordinativ vierwertiger Metalle in Porphyrine. Im Falle der Hämo-

[1]) loc. cit.

[2]) H. Fischer und K. Zeile, A. **468**, 98, 1929.

[3]) Vgl. H. Fischer in B. **60**, 2611, 1927.

[4]) Vgl. insbesondere die Darstellung B. **68**, S. 1800 und 1801, 1935, aus der allerdings der *genaue* Absorptionsverlauf teilweise nur schwer ersichtlich ist.

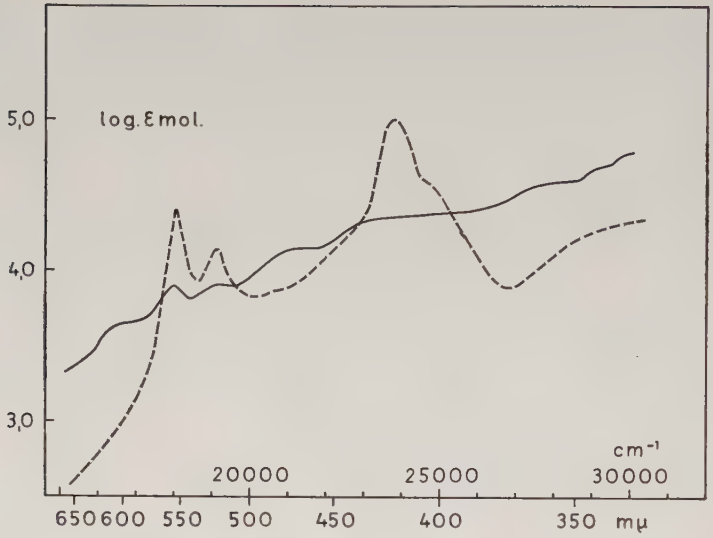
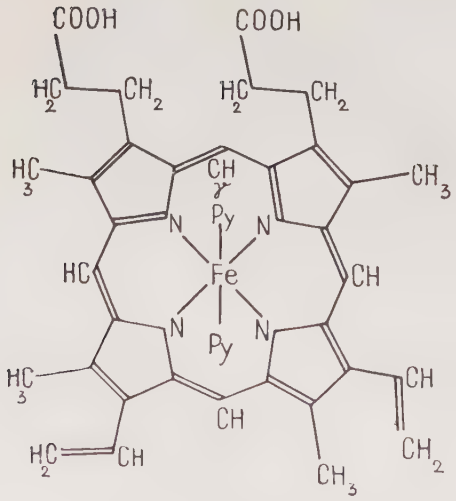
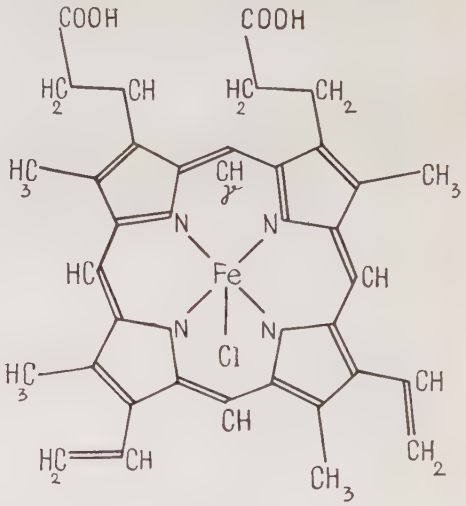


Fig. 8.
Absorptionsspektrum von Hämochromogen (Pyridin-Hämochromogen von Hämin) (——) und Hämin (Fe-Cl-Komplexsalze des Protoporphyrins) (· · ·).



Formelbild 12.



Formelbild 13.

Formeln des Hämochromogens und Hämins*).

*) Zur Schreibweise dieser Komplexsalze vgl. A. Hagenbach, F. Auerbacher und E. Wiedemann, Helv. Phys. Acta **9**, 18, 1936.

chromogene und Hämine komplizieren sich die Verhältnisse dadurch dass das Fe-Atom im allgemeinen mehr als 4 Valenzelektronen abgibt, die nicht alle von dem Porphin aufgenommen werden können. Dies mag der Grund sein, weshalb Hämochromogene allgemein zwei Moleküle einer zur Absättigung je einer Nebenvalenz befähigten Base binden und Hämine noch ein Halogenatom oder eine durch dieses vertretbare Gruppe (—OH im Hämatin) enthalten.

Wir kommen zurück auf das Spektrum des Hämochromogens im Vergleich mit dem des Hämins. Es fällt auf, dass bei dem letzteren die Ausprägung dreier Banden zugenommen hat. Wesentlicher aber ist, dass das Hämin zwei Banden des Hämochromogens nicht mehr besitzt.

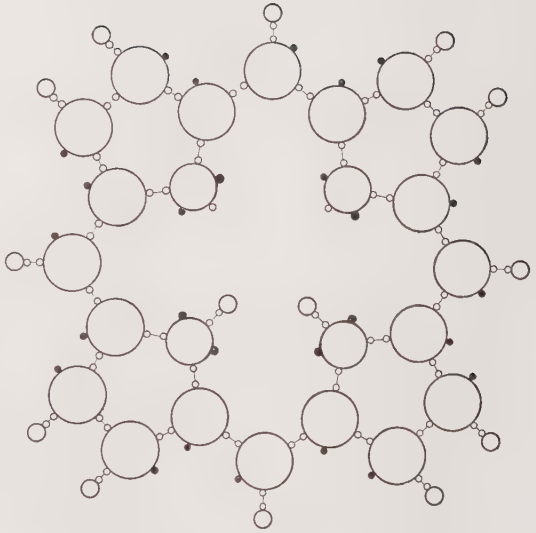
Auch dem Hämin wird die gleiche Zahl nicht lokalisierter Valenzelektronen wie seinem zugehörigen Porphyrin, dem Protoporphyrin zuzusprechen sein. Also kann der von dem des Protoporphyrins und Hämochromogens abweichende optische Befund beim Hämin nicht mit der Zahl der nicht lokalisierten Valenzelektronen in einem Zusammenhange stehen.

Zunächst sei bemerkt, dass im Falle des Hämins die Elektronenabgabe des Eisens in anderer Weise als bei den Hämochromogenen erfolgt. Das im Hämin zumeist als dreiwertig angesehene Eisenatom[1]) spendet 4 Bindungselektronen an das Porphin und eines an das Chlor- (im allgemeinen: Halogen-) Atom oder an eine durch dieses vertretbare Gruppe (—OH im Hämatin).

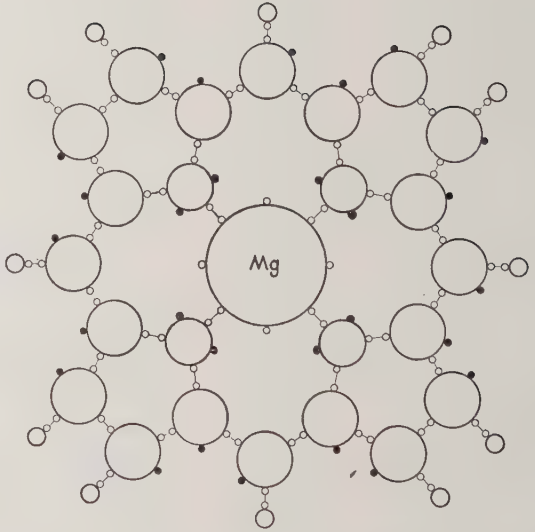
Das letztere Bindungselektron wird von der Elektronenhülle des Chlors in heteropolarer Bindung übernommen. Die Existenz gewisser Molekülverbindungen des Hämins[2]) macht wahrscheinlich, dass das Fe-Atom des Hämins darüber hinaus noch weitere Valenzelektronen abgeben kann.

Einen Hinweis auf eine mögliche Erklärung dafür, dass Hämin zwei Banden des Hämochromogens nicht mehr besitzt, finden wir, wenn wir, gestützt auf den aromatischen Charakter des Porphinrings zurückgreifen auf die gleichen, beim Benzol oder Pyrrol bewiesenen Verhältnisse. Wird Benzol durch ein Halogenatom substituiert, beispielsweise durch Cl, so tritt eine teilweise Auslöschung der scharfen Bandenstruktur des Absorptionsspektrum im Ultraviolett ein[3]). Diese Auslöschung ist umso umfangreicher, je schwerer das hinzutretende Atom ist. In ähnlicher Weise

[1]) Vgl. hierzu B. **60**, 2622, 1927; H. **195**, 1, 1931.
[2]) Vgl. H. Fischer und Mitarbeiter, a. v. O.
[3]) Vgl. H. Ley und K. Engelhardt, Z. f. phys. Chem. **74**, 34, 1910.



Valenzelektronenformel des Porphins.



Valenzelektronenformel des Porphin-Magnesium-Komplexsalzes.

Darin bedeuten:

die Kreise, im Verhältnis ihrer Atomdurchmesser gezeichnet, der Grösse nach: Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff,

○ lokalisierte Valenzelektronen, • nicht lokalisierte Valenzelektronen,

○–○ für die Bindung verantwortliche lokalisierte Valenzelektronen der anliegenden Atome.

Formelbild 14 und 15.

scheint die Annahme möglich, dass im Hämin das hinzugetretene Chloratom für die Auslöschung zweier Banden verantwortlich zu machen ist. Diese Annahme gewänne an Wahrscheinlichkeit, wenn gezeigt würde, dass die Spektren von Brom- und Jodhämin, ähnlich wie die des Mono-Brom- und Mono-Jod-Benzols[1]) mit steigendem Gewicht des Halogenatoms eine abnehmende Bandenzahl aufweisen.

4. Zusammenfassung.

Es wurde der Absorptionsverlauf einiger Porphinfarbstoffe und ihrer Metallkomplexsalze im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich quantitativ bestimmt.

Unter Zugrundelegung der Theorie von E. Hückel über den Bindungszustand aromatischer und heterozyklischer Verbindungen sind an Hand der erhaltenen Resultate einige mögliche Beziehungen zwischen Lichtabsorption und chemischer Konstitution diskutiert worden.

Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach spreche ich meinen herzlichsten Dank für sein förderndes Interesse an meiner Arbeit aus. Seine Wegleitung war mir von höchstem Wert. Herrn Dr. E. Wiedemann zolle ich für seine Anregungen und Ratschläge chemischer Natur meinen wärmsten Dank.

---

[1]) Vgl. H. Ley und K. Engelhardt, Z. f. phys. Chem. **74**, 34, 1910.

Curriculum vitae.

Ich, Friedrich Hermann Auerbacher, bin Bürger von Basel. Geboren wurde ich am 8. Januar 1908 in Marseille als Sohn des Julius Auerbacher, der dort ein Export- und Import-Geschäft inne hatte, und seiner Frau Mathilde geb. Kusel.

Ich absolvierte den Grossteil meiner Schulzeit in der Schweiz und besuchte zuletzt die Oberrealschule in Basel, wo ich 1927 das Maturitäts-Examen bestand. Darauf hörte ich an der Basler Universität im I. Semester Vorlesungen über Nationalökonomie und Naturwissenschaften. Vom W.-S. 1927 an widmete ich mich ausschliesslich dem Studium der Naturwissenschaften. W.-S. 1930/31, S.-S. 1931 und W.-S. 1931/32 studierte ich an der Universität Berlin und setzte gleich darauf meine Studien an der Universität zu Basel fort. Ich hörte Vorlesungen bei folgenden Dozenten:

In Basel: A. Hagenbach, H. Zickendraht, H. Veillon, W. Matthies, M. Wehrli, E. Miescher, M. Reinhard, F. Bürki, A. Ostrowski, O. Spiess, P. Buchner, R. Flatt, F. Fichter, H. Rupe, H. Bächtold, St. Bauer, F. Beyerle, R. Michels, E. Walser.

In Berlin: Paschen, Gehrcke, Trendelenburg, London, Henning, Hettner, Byk, Sommer, von Mises, Schur, Hammerstein, Pollaczek, Eggert, Schmidt, Bieberbach.

Meine Teil-Examina bestand ich in den Fächern Mineralogie (29. April 1930) und Mathematik (6. Juli 1932) und theoretische Physik (14. Mai 1936).

Die vorliegende Arbeit ist entstanden unter der fördernden Anleitung von Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach.

Zum Schluss ist es mir noch eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach und Herrn Dr. E. Wiedemann für ihre wertvollen Ratschläge und die Anregungen, die ich durch beide Herren erfahren durfte, meinen herzlichsten Dank abzustatten. Herrn Prof. Dr. M. Wehrli und Herrn Priv.-Doz. Dr. E. Miescher möchte ich für anregende Diskussionen auch herzlichst danken.